



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft

Eidgenössisches Amt für geistiges Eigentum

Internationale Klassifikation: C 08 f 47/14

Gesuchsnummer: 6488/66

Anmeldungsdatum: 4. Mai 1966, 18 Uhr

Priorität: Deutschland, 31. August 1965  
(A 50154 IV d/39 c)

Patent erteilt: 31. Januar 1970

Patentschrift veröffentlicht: 13. März 1970

N

## HAUPTPATENT

Aschaffenburg Zellstoffwerke Aktiengesellschaft, Redenfelden/Obb. (Deutschland)

## Verfahren zur Herstellung von Polymerisatfolien

Dr. Rolf Derra und Horst Osang, Aschaffenburg (Deutschland), ist als Erfinder genannt worden

1

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Folien.

Die übliche Darstellung von Kunststofffolien erfolgt durch Extrudieren bzw. Ausfällen und Strecken von Polymerisat bzw. Polymerlösung. Im Verfahren der sogenannten Blockpolymerisation erhält man Polymerisate mit besonders glatter, geschlossener Oberfläche.

Es ist bekannt, dass die Acryl- bzw. Methacryl-esterpolymerisate je nach ihrer chemischen Zusammensetzung harte, elastische bis plastische Körper darstellen. Es ist weiter bekannt, dass durch sogenannte innere Weichmacher, d. h. Copolymerisation von Methylmethacrylat mit niederen Alkylacrylaten ( $C_1-C_{14}$ ) die Elastizität der Polymeren gesteigert werden kann. Die Elastizität der solcherart erhaltenen Produkte befriedigt für formstabile Körper von einer Dicke von ca. 0,5 mm und mehr, ist jedoch für die Herstellung von Folien, die einer wesentlich höheren elastischen Beanspruchung genügen sollen, nicht ausreichend.

Es ist weiterhin bekannt, dass die Polymerisation von Methylmethacrylat und seinen Homologen, z. B., Acrylsäurealkylester in Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid und Alkoholen zu flammfesten Folien führt. Dabei übernimmt das Kondensationsprodukt aus Phosphorsäureanhydrid und Alkohol die Funktion eines äusseren Weichmachers, der an der Polymerisation nicht teilnimmt.

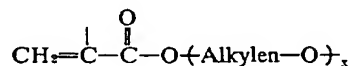
Weiterhin weiss man, dass durch Flächen- oder Raumvernetzung mittels di- oder polyfunktioneller vinyliischer Monomere die Quell- und Löslichkeit dieser Produkte in gewünschter Weise verringert werden, bei gleichzeitiger Steigerung der Wärmestandfestigkeit und Härte dieser Polymerisate.

Für Zwecke der Lack-, Textil-, Leder- und Papierindustrie stellt man Acryl-Copolymerisate aus Acryl- bzw. Methacrylsäurederivaten mit jeweils verschiedenen funktionellen Gruppen der einzelnen Komponenten her. Ferner kennt man Mono- und Diacrylate bzw. -methacrylate von Polyalkylenglykolen und alkylenoxy-

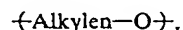
2

lierten Produkten bzw. Mischester, die weichelastische bis hartelastische Körper darstellen.

Diese Nachteile der oben beschriebenen Copolymerisate können behoben werden, wenn man erfindungsgemäss A) Alkylmethacrylate mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe mit B) Acrylsäureestern, die nicht Ester der nachfolgend unter C) definierten Art sind, und mit C) Estern, die die Gruppierung:



in der



eine Polyalkylenoxydkette darstellt, aufweisen, radikalisch polymerisiert unter Bildung von Folien zwischen zwei formgebenden Flächen, wobei die Gesamtheit der Monomeren A), B) und C) sich wie folgt zusammensetzt:

A) 50–90 Gewichtsprozent

B) 5–40 Gewichtsprozent

C) 5–45 Gewichtsprozent

Es zeigt sich, dass es möglich ist, Terpolymerisate aus Methylmethacrylat, Alkylacrylat und Polyoxyalkylenglykoldi- (meth) acrylaten herzustellen. Anstelle der Polyäthylenglykol-di (meth) acrylate können in gleicher Weise Polyäthylenglykol-(meth)acrylatpropionat, -butyrat-, -stearat, oder bis-(meth)acrylpolyäthylen-glykol- maleinat, -phthalat, -terephthalat-, fumarat, -ithaconat oder entsprechende Ester von Polyethoxylierungsprodukten, z. B. Alkylphenolen eingesetzt werden.

Vorteilhaft verwendet man die Mischester ungesät-



tigter und gesättigter aliphatischer Mono- und/oder Dicarbonsäuren.

Die Polymerisation geschieht in der üblichen Weise zwischen zwei formgebenden Körpern, insbesondere Glasscheiben oder inerten Folien aus Metall oder Kunststoff mit den bekannten radikalischen Katalysatoren, gegebenenfalls auch Beschleunigern bzw. Aktivatorn mit oder ohne Wärmezufuhr. Die fertigen Polymerisate lassen sich leicht vom Trägermaterial ablösen, besonders bei Verwendung von (Meth)acrylaten der äthoxylierten Alkylphenole.

Die solcherart hergestellten Acrylpolymerisatfolien zeigen je nach der den geforderten Eigenschaften entsprechenden Zusammensetzung gute Festigkeitswerte hinsichtlich Reissfestigkeit, Berstdruck, Wölbböhe, Dehnung, Transparenz, usw. Nachstehend wird die Erfindung anhand einiger Beispiele noch näher erläutert.

#### Beispiel 1

69,7 Gew.-Teile Methylmethacrylat, 10 Gew.-Teile Butylacrylat werden mit 0,03 Gew.-Teilen Azobisisobutyronitril zu einem Sirup vopolymerisiert. Nach Abkühlung erfolgt die Zugabe von 20 Gew.-Teilen Dimethacrylat des Polyäthylenglykol-600 und 0,3 Gew.-Teilen Vernetzer (Triäthylenglykoldimethacrylat) und der Polymerisationskatalysatoren, 2 Gew.-Teile tertiäres Butylpermaleinat (Paste-50 % Weichmacher), 1,6 Gew.-Teile Laurylmercaptan, 1 Gew.-Teil Aktivatorlösung (60 % Äthylalkohol, 40 % Benzalkon B/50 und 0,217 %  $\text{CuCl}_2$ ). Dieses Gemisch wird nach Evakuieren der Luft auf eine plane Folienunterlage gegossen, mit einer zweiten Folie abgedeckt und nach Einstellung der Dicke durch Auswalzen und mit Unterstützung durch IR-Bestrahlung polymerisiert. Man erhält eine knickelastische, zähe, farblose Folie.

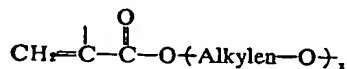
#### Beispiel 2

57,5 Gew.-Teile Methylmethacrylat, 20 Gew.-Teile Butylacrylat, 20 Gew.-Teile Methacrylat-Propionat des Polyäthylenglykol-600 und 2 Gew.-Teile Methacrylat eines äthoxylierten Nonylphenols werden mit 0,03 Gew.-Teilen Azobisisobutyronitril zu einem Sirup vopolymerisiert. Nach Abkühlung erfolgt die Zugabe von 0,5 Gew.-Teilen Vernetzer (Triäthylenglykoldimethacrylat) und der Polymerisationskatalysatoren, 0,5 Gew.-Teile Butylpermaleinat und 0,5 Gew.-Teile Zinkaktivator (1 Mol  $\text{ZnO}$  und 2 Gew.-Teile Thioglykolsäure-2-äthylhexylester vorsichtig unter Rühren erwärmen bis klare Schmelze). Das mittels Vakuum entlüftete Gemisch wird zwischen Folien ausgewalzt und bei  $55^\circ\text{C}$  ausgehärtet.

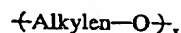
Man erhält eine hochelastische, farblose Folie mit hoher Wasserdampfdurchlässigkeit und Wasseraufnahme.

### PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von Polymerisatfolien, dadurch gekennzeichnet, dass man A) Alkylmethacrylate mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe mit B) Acrylsäureestern, die nicht Ester der nachfolgend unter C) definierten Art sind, und mit C) Estern, die die Gruppierung:



in der



eine Polyalkylenoxydkette darstellt, aufweisen, radikalisch polymerisiert unter Bildung von Folien zwischen zwei formgebenden Flächen, wobei die Gesamtheit der Monomeren A), B) und C) sich wie folgt zusammensetzt:

A) 50–90 Gewichtsprozent

B) 5–40 Gewichtsprozent

C) 5–45 Gewichtsprozent

### UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomeres (A) Methylmethacrylat in Mengen von 55–70 % der Gesamtheit der Monomeren A), B) und C) verwendet wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als Acrylsäureester (B) Alkyl- ( $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ )-, Alkoxyalkyl-, Epoxyalkyl-, Halogenalkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylester der Acrylsäure verwendet werden.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomeres (B) Butylacrylat in Mengen von 10–20 % der Gesamtheit der Monomeren A), B) und C) verwendet wird.

4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomere (C) Polyäthylenglykoldiacrylate bzw. -dimethacrylate oder gemischte Ester von Polyäthylenglykolen mit Acryl- bzw. Methacrylsäure und Propion-, Butter-, Malein-, Fumar-, Itakon-, Phthal- oder Terephthalsäure, wie z. B. Bis-Methacrylat von Maleinsäure-bis-polyäthylenglykol-ester, verwendet werden.

5. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomeres (C) Polyäthylenglykol-(600)-Dimethacrylat oder Polyäthylenglykol-(600)-Methacrylat-Propionat in Mengen von 15–20 % der Gesamtheit der Monomeren A), B) und C) verwendet wird.

Aschaffenburg Zellstoffwerke  
Aktiengesellschaft

Vertreter: Ammann & Co., Bern

### Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.